

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-263146

(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
G09K 11/79
G09F 9/30

(21)Application number : 06-052011

(71)Applicant : OLYMPUS OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1994

(72)Inventor : MENDA KAZUNORI

(54) LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a light emitting element which has high intensity emission spectrum in specified wavelength region.

CONSTITUTION: A rare earth silicon oxide consisting of Sm_2SiO_4 , Gd_2SiO_4 , Dy_2SiO_4 , or Er_2SiO_4 is used as an emitter. Or, the solid solution of the fellow rare earth silicon oxides having rare earth bivalent ions expressed by formula I is used as an emitter. In the formula, Lnn either of Sm, Eu, Gd, Dy and where $x_1+x_2+\dots+x_n=1$ E with $n \geq 2$.

$(L_1 x_1, L_2 x_2, \dots, L_n x_n) \cdot \text{SiO}_4$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-263146

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 13 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14				
C 0 9 K 11/79	C P R	9280-4H		
G 0 9 F 9/30	3 6 5 D	7610-5G		

審査請求	未請求	請求項の数 5	O L (全 6 頁)
(21) 出願番号	特願平6-52011	(71) 出願人	000000376 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目43番 2 号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 3 月 23 日	(72) 発明者	免田 和典 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目43番 2 号 オリ ンパス光学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、所定の波長領域で発光スペクトルを有する発光素子を得ることを目的とする。

【構成】 Sm_2SiO_4 、あるいは Gd_2SiO_4 、あるいは Dy_2SiO_4 、あるいは Er_2SiO_4 からなる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子、あるいは下記式で表される希土類 2 価イオンを有する希土類珪酸化物同士の固溶体を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

$(\text{Ln}_{1x_1}, \text{Ln}_{2x_2}, \dots, \text{Ln}_{nx_n})_2\text{SiO}_4$
但し、 Ln_n は Sm, Eu, Gd, Dy, Er、 $n \geq 2$ 、 $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ 。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $\text{Sm}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 $\text{Gd}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【請求項 3】 $\text{Dy}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

但し、式 (1) において、 Ln_n は Sm 、 Eu 、 Gd 、 Dy 、 Er のいずれかであり、 $n \geq 2$ 、 $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ である。

【発明の詳細な説明】

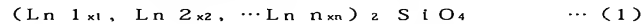
【0001】

【産業上の利用分野】この発明は発光素子に関し、特にエレクトロルミネッセンス (EL)、ホトルミネッセンス (PL)、カソードルミネッセンス (CL) 技術に属し、EL ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRT 等の表示装置や光源に利用されるものである。

【0002】

【従来の技術】従来の発光素子に用いられている希土類発光中心は、そのほとんどが 3 価にイオン化している。希土類 3 価イオンにおける発光は、4 f 電子状態の変化による遷移である、いわゆる f-f 遷移である。この f-f 遷移発光は、遷移電子である 4 f 電子が最外殻でない、即ち、4 f 電子が結晶結合に直接寄与していないので、その発光波長はイオンの種類によって決まり、添加した母材又は希土類元素をイオン化しているアニオンイオンの種類によらない。しかしながら、この f-f 遷移は、本来禁制遷移であるため、高輝度発光を実現することは困難である。

【0003】一方、希土類の 2 価イオンによる発光は、許容遷移過程の 4 f 電子と 5 d 電子間の遷移 (f-d 遷移) であるため、高輝度発光体となる。しかしながら、希土類の 2 価イオンによる発光としては、日本学術新興会光電相互変換第 125 委員会第 10 回 EL 分科会資料にまとめられているが、Eu と Yb においてのみ 2 価イオンによる発光が観察されており、他のイオンにおける報告例はない。また、2 価イオンを有する希土類珪酸化物としては、 $\text{Eu}_2 \text{SiO}_4$ のホトルミネッセンスが



但し、式 (1) において、 Ln_n は Sm 、 Eu 、 Gd 、 Dy 、 Er のいずれかであり、 $n \geq 2$ 、 $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ である。

【0009】

【作用】この発明によれば、材料作製 (合成) が困難であった 2 価の希土類イオンを有する $\text{Eu}_2 \text{SiO}_4$ 以外の希土類珪酸化物、即ち $\text{Sm}_2 \text{SiO}_4$ 、 $\text{Gd}_2 \text{SiO}_4$ 、 $\text{Dy}_2 \text{SiO}_4$ 、 $\text{Er}_2 \text{SiO}_4$ なる発光体及びこれらの発光体を用いて発光素子を得ることができる。

【0010】

【実施例】以下、この発明の実施例を図面を参照して説

光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【請求項 4】 $\text{Er}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【請求項 5】下記式 (1) で表される希土類 2 価イオンを有する希土類珪酸化物同士の固溶体が発光体として用いたことを特徴とする発光素子。



J. Phys. Chem. Solids. Vol. 32, 159 (1971) に報告されているだけで、他のイオンにおける報告例はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術では、希土類発光中心として 3 価イオンが主に用いられており、2 価イオンでは Eu と Yb のみが実現している。また、希土類珪酸化物では、 $\text{Eu}_2 \text{SiO}_4$ のホトルミネッセンスのみが観察されており、他のイオンについての報告例はない。

【0005】この発明はこうした事情を考慮してなされたもので、材料作製 (合成) が困難であった 2 価の希土類イオンを有する $\text{Eu}_2 \text{SiO}_4$ 以外の希土類珪酸化物、即ち $\text{Sm}_2 \text{SiO}_4$ 、 $\text{Gd}_2 \text{SiO}_4$ 、 $\text{Dy}_2 \text{SiO}_4$ 、 $\text{Er}_2 \text{SiO}_4$ なる発光体及びこれらの発光体を用いて発光素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願第 1 の発明は、 $\text{Sm}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子である。本願第 2 の発明は、 $\text{Gd}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子である。

【0007】本願第 3 の発明は、 $\text{Dy}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子である。本願第 4 の発明は、 $\text{Er}_2 \text{SiO}_4$ なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子である。

【0008】本願第 5 の発明は下記式 (1) で表される希土類 2 価イオンを有する希土類珪酸化物同士の固溶体が発光体として用いたことを特徴とする発光素子である。



明する。

【実施例 1】図 1 を参照する。図中の符号 11 は、ガラス基板である。このガラス基板 11 の表面には、ITO (インジウムと錫の酸化物) からなる透明電極 12 が形成されている。この透明電極 12 上には $\text{Sm}_2 \text{SiO}_4$ からなる発光膜 13 が形成され、この発光膜 13 上にはアルミニウム (Al) からなる背面電極 14 が形成されている。こうした構成の発光素子の背面電極 14 と透明電極 12 の間に直流電圧 (約 100 V) を加えると、670 ~ 870 nm にブロードな EL 発光が得られた。また、励起光として 325 nm の He-Cd レーザーを用いた PL 測定において

も、E L 発光と同様に、670～870nm にブロードな発光を得た。

【0011】（実施例 2）図 2 を参照する。但し、図 1 と同部材は同符号を付して説明を省略する。図中の符番 21、22 は、発光膜 13 と背面電極 14 の間、発光膜 13 と透明電極 12 の間に夫々形成された酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）からなる誘電体である。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 との間に交流電圧（約 150V）を加えると、図 1 の発光素子と同様、670～870nm に E L 発光が得られた。

【0012】（実施例 3）この実施例 3 は、実施例 1 と比べ、 Sm_2SiO_4 からなる発光膜 13 の代わりに Gd_2SiO_4 からなる発光膜を用いた点のみが異なり、その他は実施例 1 と同様な構成となっている。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 の間に直流電圧（約 100V）を加えると、550～600nm にブロードな E L 発光が得られた。励起光として 325nm の He-Cd レーザーを用いた P L 測定においても、E L 発光と同様に、550～600nm にブロードな発光を得た。

【0013】（実施例 4）この実施例 4 は、実施例 2 と比べ、 Sm_2SiO_4 からなる発光膜 13 の代わりに Y_2O_3 からなる発光膜を用いた点のみが異なり、その他は実施例 2 と同様な構成となっている。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 の間に交流電圧（約 150V）を加えると、図 1 の発光素子と同様、550～600nm に E L 発光が得られた。

【0014】（実施例 5）この実施例 5 は、実施例 1 と比べ、 Sm_2SiO_4 からなる発光膜 13 の代わりに Dy_2SiO_4 からなる発光膜を用いた点のみが異なり、その他は実施例 1 と同様な構成となっている。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 の間に直流電圧（約 100V）を加えると、430～480nm にブロードな E L 発光が得られた。また、励起光として 325nm の He-Cd レーザーを用いた P L 測定においても、E L 発光と同様に、430～480nm にブロードな発光を得た。

【0015】（実施例 6）この実施例 6 は、実施例 2 と比べ、 Sm_2SiO_4 からなる発光膜 13 の代わりに Dy_2SiO_4 からなる発光膜を用いた点のみが異なり、その他は実施例 2 と同様な構成となっている。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 との間に交流電圧（約 150V）を加えると、図 1 の発光素子と同様、430～480nm に E L 発光が得られた。

【0016】（実施例 7）この実施例 7 は、実施例 1 と比べ、 Sm_2SiO_4 からなる発光膜 13 の代わりに Er_2SiO_4 からなる発光膜を用いた点のみが異なり、その他は実施例 1 と同様な構成となっている。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 の間に直流電圧（約 100V）を加えると、400～450nm

にブロードな E L 発光が得られた。また、励起光として 325nm の He-Cd レーザーを用いた P L 測定においても、E L 発光と同様に、400～450nm にブロードな発光を得た。

【0017】（実施例 8）この実施例 8 は、実施例 2 と比べ、 Sm_2SiO_4 からなる発光膜 13 の代わりに Er_2SiO_4 からなる発光膜を用いた点のみが異なり、その他は実施例 2 と同様な構成となっている。こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 との間に交流電圧（約 150V）を加えると、図 1 の発光素子と同様、400～450nm に E L 発光が得られた。

【0018】上記各実施例 1～8 の E L 発光波長は、図 6 に示す通りである。なお、発光波長はブロード発光の中心波長であり、図中の括弧内に示す希土類元素については実施していない。図 1 に示す構造の発光素子の実施例 1、3、5、7 では、希土類珪酸化物からなる発光膜 13 の両面に透明電極 12 と背面電極 14 とが接する様に配置された構造をしており、直流電圧で駆動させることができるので、駆動回路が簡単になり製造コストを下げることができる。一方、図 2 に示す構造の発光素子の実施例 2、4、6、8 では、希土類珪酸化物からなる発光膜 13 と背面電極 14 間及び発光膜 13 と透明電極 12 間に誘電体 21、22 を設けた構成にすることにより、素子の耐圧が増すので、発光素子を長寿命化することができる。

【0019】（実施例 9）図 3 を参照する。但し、図 1 と同部材は同符号を付して説明を省略する。図中の符番 31 は、透明電極 12 と背面電極 14 間に形成された発光体である。この発光体 31 の材質は、希土類珪酸化物同士の固溶体である（ $Eu_{0.25}Dy_{0.75}$ ） $_2SiO_4$ からなる。図 3 の構成の発光素子によれば、図 5 に示すように Eu_2SiO_4 の 610nm と Dy_2SiO_4 の 440nm との間の波長領域である約 480nm にピークを有する E L 発光が得られる。

【0020】（実施例 10）図 4 を参照する。但し、図 1 と同部材は同符号を付して説明を省略する。図中の符番 41 は、透明電極 12 と背面電極 14 間に形成された発光体である。この発光体 41 は、シアノエチルセルローズ（有機バインダ）42 中に希土類珪酸化物（例えば Sm_2SiO_4 ）からなる発光粉体 43 を分散させたものである。

【0021】こうした構成の発光素子において、背面電極 14 と透明電極 12 との間に直流又は交流電圧を加えると、図 1 の発光素子と同様、670～870nm にブロードな発光が得られた。なお、前記発光粉体として上記とは異なる希土類珪酸化物あるいはそれらの固溶体を用いても良い。図 4 の発光素子によれば、発光粉体 43 と有機バインダ 42 を混合の後、透明電極 12 の上に塗布することで発光体 41 を得るため、真空蒸着装置やスパッタ装置などの成膜装置を必要とせず、製造コストを低減することができる。

【0022】（実施例 11）この実施例 11 は、実施例

10の變形例で、発光粉体を Eu_2SiO_4 粉体と Dy_2SiO_4 粉体の混合粉末を用いて作製した発光体を用いる点が、実施例10と異なる。駆動方法は、実施例10と同様である。こうした構成の発光素子の場合、 Eu_2SiO_4 粉体は約610nmで発光し、 Dy_2SiO_4 粉体は約440nmで発光する(図6参照)。従って、両粉体の混合を適当にすることで可視域全域に渡ってスペクトルが存在する、いわゆる、白色発光を得ることができる。なお、上記実施例11では、 Eu_2SiO_4 粉体と Dy_2SiO_4 粉体の混合粉末を用いた場合について述べたが、これに限らず、複数種類の粉体の内、少なくとも1種類が $(\text{Eu}_{0.25}\text{Dy}_{0.75})_2\text{SiO}_4$ などの様な固溶粉体であってもよい。

【0023】このように、発光粉体として少なくとも2種類の希土類珪酸化物の混合粉体[例えば、 Eu_2SiO_4 粉体と Dy_2SiO_4 粉体の混合]を、又は固溶粉体[例えば、 $(\text{Eu}_{0.25}\text{Dy}_{0.75})_2\text{SiO}_4$]との混合粉体を用いることで、発光スペクトルを制御することができる。

【0024】なお、上記実施例では、ガラス基板を用いた場合について述べたが、これに限らず、発光体を電極等を支えることができる程度の硬度を有するもの、例え

$(\text{Ln}_1\text{x}_1, \text{Ln}_2\text{x}_2, \dots, \text{Ln}_n\text{x}_n)_2\text{SiO}_4$

但し、式(1)において、 Ln_n はSm, Eu, Gd, Dy, Erのいずれかであり、 $n \geq 2$ である。

【実施態様】

ケース1.

(構成)発光体として2価にイオン化したSmの珪酸化物の薄膜を用いるとともに、発光材料を電場(電界)を印加するための電極で挟んだ構成のもの。

【0030】(作用)2つの電極に電圧を加え、2価にイオン化したSmの4f電子を5d軌道に励起し、その励起電子(5d)が4f軌道に戻る時にエネルギーを光として放出する。

【0031】(効果)希土類珪酸化物からなる発光体の材質として Sm_2SiO_4 を用いることにより、670~870nmに発光スペクトルを有する発光素子を作製することができる。

【0032】ケース2.

(構成)発光体として2価にイオン化したGmの珪酸化物の薄膜を用いるとともに、発光材料を電場(電界)を印加するための電極で挟んだ構成のもの。

【0033】(作用)2つの電極に電圧を加え、2価にイオン化したGdの4f電子を5d軌道に励起し、その励起電子(5d)が4f軌道に戻る時にエネルギーを光として放出する。

【0034】(効果)希土類珪酸化物からなる発光体の材質として Gd_2SiO_4 を用いることにより、550~600nmに発光スペクトルを有する発光素子を作製することができる。

ばシリコン(Si)ウェハでもよい。

【0025】また、上記実施例では、電場(電界)によって発光させる素子への適用について述べたが、これに限らず、テレビのブラウン管(CRT)の様に電子線や、プラズマディスプレイの様に紫外線を用いても発光させることができる。

【0026】次に、本発明の主要な構成、及び実施態様の構成、作用、効果を説明する。

【主要な構成】

1. Sm_2SiO_4 なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【0027】2. Gd_2SiO_4 なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

3. Dy_2SiO_4 なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【0028】4. Er_2SiO_4 なる希土類珪酸化物を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

5. 下記式(1)で表される希土類2価イオンを有する希土類珪酸化物同士の固溶体を発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

【0029】

$(\text{Ln}_1\text{x}_1, \text{Ln}_2\text{x}_2, \dots, \text{Ln}_n\text{x}_n)_2\text{SiO}_4 \dots (1)$

【0035】ケース3.

(構成)発光体として2価にイオン化したDyを有する Dy_2SiO_4 からなる薄膜を用いるとともに、発光材料を電場(電界)を印加するための電極で挟んだ構成のもの。

【0036】(作用)2つの電極に電圧を加え、2価にイオン化したDyの4f電子を5d軌道に励起し、その励起電子(5d)が4f軌道に戻る時にエネルギーを光として放出する。

【0037】(効果)希土類珪酸化物からなる発光体の材質として Dy_2SiO_4 を用いることにより、430~480nmに発光スペクトルを有する発光素子を作製することができる。

【0038】ケース4.

(構成)発光体として2価にイオン化したErを有する Er_2SiO_4 からなる薄膜を用いるとともに、発光材料を電場(電界)を印加するための電極で挟んだ構成のもの。

【0039】(作用)2つの電極に電圧を加え、2価にイオン化したErの4f電子を5d軌道に励起し、その励起電子(5d)が4f軌道に戻る時にエネルギーを光として放出する。

【0040】(効果)希土類珪酸化物からなる発光体の材質として Er_2SiO_4 を用いることにより、400~450nmに発光スペクトルを有する発光素子を作製することができる。

【0041】ケース5.

(構成) 発光体として 2 価にイオン化した希土類を 2 種類以上有する希土類珪酸化物の固溶体からなる薄膜を用いるとともに、発光材料を電場（電界）を印加するための電極で挟んだ構成のもの。

【0042】（作用）発光体として希土類珪酸化物同士の固溶体、即ち、 $(Ln_{1x_1}, Ln_{2x_2}, \dots, Ln_{n x_n})_2 SiO_4$ 【但し、 Ln_n はSm, Eu, Gd, Dy, Erのいずれかであり、 $n \geq 2$ 、 $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ 】を用いると、発光体の平均格子定数を各希土類イオンの濃度比によって変化させることができる。

【0043】（効果）発光体に希土類珪酸化物同士の固溶体を用いることで、固溶した各希土類イオンにおける発光波長間の波長で発光する発光素子を作製することができる。

【0044】ケース 6.

(構成) 発光体として 2 価にイオン化した希土類を有する希土類珪酸化物粉体又は固溶粉体を少なくとも 2 種類以上用いた薄膜を用いるとともに、発光材料を電場（電界）を印加するための電極で挟んだ構成のもの。

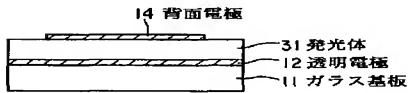
【0045】（作用）2つの電極に電圧を加え、希土類珪酸化物からなる発光体内に生じた電場（電界）によって希土類イオンを励起する。

(効果) 2 種類以上の希土類珪酸化物からなる発光体が同時に発光するため、混合粉体の混合比を変えること

【図 1】



【図 3】



で、発光スペクトルを制御することができる。

【0046】

【発明の効果】以上詳述したようにこの発明によれば、材料作製（合成）が困難であった 2 価の希土類イオンを有する $Eu_2 SiO_4$ 以外の希土類珪酸化物、即ち $Sm_2 SiO_4$, $Gd_2 SiO_4$, $Dy_2 SiO_4$, $Er_2 SiO_4$ なる発光体及びその発光体を用いて発光素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例 1 に係る発光素子の断面図。

【図 2】この発明の実施例 2 に係る発光素子の断面図。

【図 3】この発明の実施例 9 に係る発光素子の断面図。

【図 4】この発明の実施例 10 に係る発光素子の断面図。

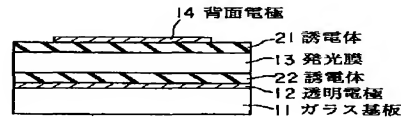
【図 5】この発明に係る発光素子における波長と発光強度との関係を示す特性図。

【図 6】この発明の実施例 1 ~ 8 に係る発光素子に用いられた希土類元素の元素番号と波長との関係を示す特性図。

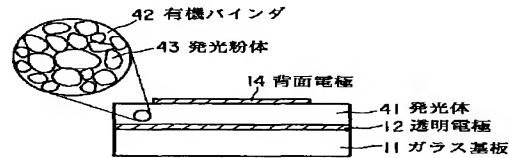
【符号の説明】

11…ガラス基板、12…透明電極、
13…発光膜、14…背面電極、21, 22…誘電体、
31, 41…発光体、42…有機バインダ、
43…発光粉体。

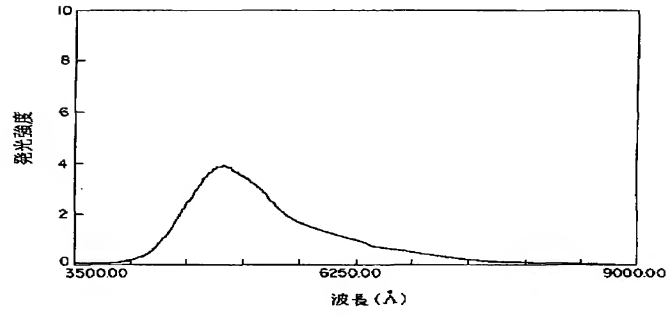
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

